



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 54 267 A 1

⑮ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 11 D 1/83**

DE 198 54 267 A 1

- ⑰ Aktenzeichen: 198 54 267.4  
⑰ Anmeldetag: 25. 11. 1998  
⑰ Offenlegungstag: 31. 5. 2000

⑰ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑰ Erfinder:  
Jonke, Hermann, 40231 Düsseldorf, DE; Giesen, Brigitte, 40625 Düsseldorf, DE; Poethkow, Daniela, 47809 Krefeld, DE; Ditze, Alexander, Dr., 40599 Düsseldorf, DE; Zaika, Dagmar, Dr., 40822 Mettmann, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Verkapseltes Reinigungsmittel

⑯ Eine umhüllte Wirksubstanz für ein manuelles Reinigungsmittel für harte Oberflächen umfaßt A) eine im wesentlichen wasserfreie Wirksubstanz mit (i) mindestens einem Tensid und (ii) mindestens einem flüssigen polymeren Träger und B) eine wasserlösliche oder wasserdispersierbare Umhüllung, wobei die Wirksubstanz (ii) den flüssigen polymeren Träger in einer Menge, bezogen auf die Wirksubstanz, von weniger als 25 Gew.-% enthält und/oder (iii) mindestens einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Alkohol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei primären, sekundären oder tertiären Hydroxygruppen sowie einer gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome -O- unterbrochenen Kohlenstoffgerüst enthält und/oder (iv) frei von Glycerin ist, und ist als manuelles Reinigungsmittel für harte Oberflächen verwendbar und ist in einem Verfahren zur manuellen Reinigung einer harten Oberfläche mit einer wässrigen Reinigungsflotte einsetzbar, wobei die Reinigungsflotte durch Auflösen bzw. Dispergieren mindestens einer solchen umhüllten Wirksubstanz in Wasser hergestellt wird.

DE 198 54 267 A 1

## Beschreibung

- Die Erfindung betrifft manuelle Reinigungsmittel für harte Oberflächen in Form einer mit einem wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Material umhüllten, im wesentlichen wasserfreien tensidhaltigen Wirksubstanz.
- 5 Herkömmliche Reinigungsmittel sind in der Regel als dünnflüssige bis viskose wäßrige Flüssigkeiten formuliert. Eine solche flüssige Formulierung dient in der Regel einerseits dazu, eine relativ homogene Vermischung der Wirkstoffe in der Formulierung zu erreichen, zum anderen erlauben die flüssig formulierten Mittel dem Anwender zur Herstellung der eigentlichen Spül- oder Reinigungsflotte eine Dosierung des Mittels in das zum Spülen oder zur Reinigung verwendete Wasser, ohne mit dem Mittel in Hautkontakt zu treten. Ein solcher Hautkontakt ist häufig unerwünscht, da die Mittel in 10 konzentrierter Form oft eine irritierende Wirkung auf die Haut ausüben, die vom Anwender als unangenehm empfunden wird. Die Nachteile einer solchen flüssigen Formulierung bestehen jedoch beispielsweise darin, daß üblicherweise zum Einarbeiten fester Wirkstoffe ein in der Regel nicht unerheblicher Anteil an Wasser dem Mittel zugesetzt werden muß. Eine solche Vorgehensweise ist jedoch im Hinblick auf ökonomische und ökologische Erwägungen nicht sinnvoll. Die Anwesenheit von Wasser im Mittel führt zu einer Reduzierung des Wirksubstanzgehaltes, da das Wasser an sich nicht die gewünschte Reinigungskraft aufweist. Der Wirksubstanzanteil pro Gewichts- oder Raumeinheit des Mittels wird daher, bedingt durch die Formulierung als Flüssigkeit, verringert.
- Selbst höherkonzentrierte, kommerziell erhältliche flüssige Produkte weisen üblicherweise noch einen hohen Wasseranteil auf. Der Verbraucher neigt außerdem bei der Verwendung solcher Konzentrate in der Regel zur Überdosierung.
- 15 Formuliert man entsprechende Mittel jedoch als Feststoff, muß der Verbraucher zur Dosierung umständlich auf Dosierhilfen zurückgreifen. Dabei besteht die Gefahr eines Hautkontaktees mit dem konzentrierten Mittel, was zu den oben genannten Folgen führen kann.
- Sowohl flüssige als auch feste Formulierungen von manuellen Reinigungsmitteln weisen damit gemeinsam den Nachteil auf, daß seitens des Anwenders eine genaue, ökologisch verträgliche und wiederholbare Dosierung nur schwer zu erreichen ist. Dies ist mit Rücksicht auf eine möglichst unweltverträgliche Anwendung nachteilig.
- 20 25 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, unter Vermeidung der oben geschilderten Nachteile eine lagerstabile Dosierungsform für manuelle Reinigungsmittel bereitzustellen, die es erlaubt, hochkonzentrierte, im wesentlichen wasserfreie Reinigungsmittel auf für den Verbraucher einfache und ungefährliche Weise einsetzbar zu machen.
- Die WO 94/14941 betrifft wäßrige neutrale oder leicht alkalische, maschinelle Geschirrspülmittel, die frei von anionischen und kationischen Tensiden sind. Die maschinellen Geschirrspülmittel können in wasserlösliche oder wasserdispersierbare Behälter eingeschlossen sein, die beispielsweise aus Gelatine bestehen.
- 25 bis 35 Die EP-A-0 261754 betrifft ein Schaumbad in Form eines Gemisches aus Aminsalzen und langketten Alkylethersulfaten, 25 bis 35 Gew.-% flüssigen Polyethylenglykolen sowie Glycerin, verkapstelt in einer elastischen Gelatinekapsel.
- Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Wirksubstanzen, enthaltend konzentrierte Substanzgemische, wie sie beispielsweise in flüssig formulierten wäßrigen manuellen Reinigungsmitteln vorkommen, lagerstabil in wasserlösliche oder wasserdispersierbare Umhüllungen verkapstelt werden können, und daß solche umhüllte Wirksubstanzen sich zur Verwendung als manuelles Reinigungsmittel problemlos eignen.
- Gegenstand vorliegender Erfindung ist daher eine umhüllte Wirksubstanz für ein manuelles Reinigungsmittel für harte Oberflächen, umfassend
- 40 A) eine im wesentlichen wasserfreie Wirksubstanz, enthaltend
  - (i) mindestens ein Tensid und
  - (ii) mindestens einen flüssigen polymeren Träger,
 und
  - B) eine wasserlösliche oder wasserdispersierbare Umhüllung,

45 wobei die Wirksubstanz
 
  - (ii) den flüssigen polymeren Träger in einer Menge, bezogen auf die Wirksubstanz, von weniger als 25 Gew.-% enthält und/oder
  - (iii) mindestens einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Alkohol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei primären, sekundären oder tertiären Hydroxygruppen sowie einer gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome -O- unterbrochenen Kohlenstoffgerüst enthält

50 und/oder
 
  - (iv) frei von Glycerin ist.

55 Ebenfalls Gegenstand vorliegender Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanz als manuelles Reinigungsmittel für harte Oberflächen.

Weiterhin Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur manuellen Reinigung einer harten Oberfläche mit einer wäßrigen Reinigungsflotte, wobei die Reinigungsflotte durch Auflösen bzw. Dispergieren mindestens einer erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanz in Wasser hergestellt wird.

60 65 Die erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanzen zeichnen sich insbesondere durch ihr starkes Reinigungsvermögen und ihre hohe Lagerstabilität aus. Gegenüber unumhüllten Wirksubstanzen ohne flüssigen polymeren Träger weisen sie eine erhöhte Lagerstabilität auf. Sie ermöglichen anstelle eines hohen Trägergehaltes einen höheren Gehalt an reinigungsaktiver Alkoholkomponente und somit ein verstärktes Reinigungsvermögen. Darüberhinaus ermöglicht es die erfindungsgemäße umhüllte Wirksubstanz problemlos, das Reinigungsmittel als zusätzlichen Reinigungsverstärker mit einem Gehalt an Gelatine als Bestandteil der Umhüllung auszurüsten.

Unter "Wirksubstanz" wird im Rahmen der Erfindung der gesamte Inhalt der wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Umhüllung verstanden. Dies kann sich auf die vorgenannten erfindungsgemäßen Komponenten beschränken, es kann sich jedoch, wie nachfolgend erläutert werden wird, auch um ein Gemisch mit weiteren Zusatzstoffen, han-

dein. Der Begriff "Wirksubstanz" beinhaltet daher auch Stoffe, die keinen, oder nur einen indirekten Beitrag zur Reinigungswirkung leisten wie beispielsweise Parfüm oder Farbstoffe.

Unter einem "manuellen Reinigungsmittel" bzw. "manuellen Reinigungsmittel für harte Oberflächen" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Reinigungsmittel verstanden, das vom Anwender in konzentrierter Form erworben wird und zum Gebrauch in Wasser mit einer Temperatur von bis zu etwa 60°C aufgelöst wird, beispielsweise ein Allzweckreiniger oder ein Handgeschirrspülmittel (HGSM). Mit dieser Reinigungsflotte können anschließend harte Oberflächen, wie Glas, Keramik, Beton, Metall, Kunststoff, sowie lackierte oder polierte Oberflächen gereinigt werden. Der Reinigungsvorgang wird vom Anwender manuell vorgenommen. Unter "manuelle Reinigung" wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Reinigungsvorgang verstanden, bei dem der Anwender in manuellem Kontakt mit dem zu reinigenden Objekt steht. Unter "manuellem Kontakt" wird auch ein Kontakt verstanden, der sich mit Hilfe eines mechanischen Hilfsmittels vollzieht, beispielsweise einem Lappen, einem Schwanum, einer Bürste oder einem Schrubber.

Die HGSM stellen eine Untergruppe der manuellen Reinigungsmittel dar. Zum Gebrauch werden die HGSM in der Regel in Wasser mit einer Temperatur von bis zu etwa 50°C aufgelöst, und die entstehende Spülflotte wird zum manuellen Reinigen von Eß- und Kochgeschirr eingesetzt. Bezuglich des Begriffs "manuelle Reinigung" gelten die oben gemachten Anmerkungen.

Unter "im wesentlichen wasserfrei" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, daß die Wirksubstanz weniger als etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als etwa 15 Gew.-%, insbesondere weniger als etwa 10 Gew.-% und äußerst bevorzugt weniger als etwa 5 Gew.-% freies Wasser, beispielsweise weniger als 9 Gew.-%, enthält.

Der Begriff "freies Wasser" steht für Wasser, das nicht in einer der in der Wirksubstanz vorliegenden Komponenten in Form von Kristallwasser oder durch Adsorption gebunden ist.

Die Wirksubstanz kann als Flüssigkeit, als hochviskose Paste oder als Feststoff in der Umhüllung vorliegen. Vorzugsweise ist sie flüssig bzw. fließfähig.

Die Umhüllung kann grundsätzlich eine beliebige Form aufweisen, wobei rationell und kostengünstig herstellbare Formen in der Regel bevorzugt sind. Hierzu gehören beispielsweise alle in Bezug auf wenigstens eine Achse rotationsymmetrischen Formen, beispielsweise die Kugelform, elliptische Formen oder zylindrische Formen, wobei als Umhüllung eine Kapsel in Form eines an beiden Enden durch Halbkugelschalen verschlossenen Zylinders bevorzugt ist. Die Umhüllung kann einteilig oder mehrteilig ausgebildet sein, wobei die einteilige oder die zweiteilige, offene und verschließbare Form, bevorzugt ist.

Die Umhüllung weist einen Rauminhalt von etwa 0,1 bis etwa 30 ml auf. In diesem Bereich liegen die üblichen Dosierungsmengen, wie sie für manuelle Reinigungsmittel im privaten oder industriellen Bereich eingesetzt werden. Vorzugsweise weist die Umhüllung einen Rauminhalt von etwa 0,1 bis etwa 10 ml, insbesondere etwa 0,2 bis etwa 5 ml und äußerst bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 1 ml, z. B. 0,5 ml auf. Wenn große Mengen einer Reinigungsmittelflotte hergestellt werden sollen, beispielsweise bei einer Anwendung im industriellen Bereich, so können gegebenenfalls auch Rauminhalt von mehr als 30 ml sinnvoll sein.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzte Umhüllung ist wasserlöslich, oder zumindest wasserdispergierbar. Das heißt, daß das Material, aus dem die Umhüllung besteht, sich nach dem Einbringen in Wasser wenigstens teilweise auflöst oder zumindest eine Dispersion bildet, so daß die Umhüllung durchlässig wird und ein Stoffaustausch zwischen dem den Behälter umgebenden Wasser und den vom Behälter umschlossenen Inhaltsstoffen ermöglicht wird.

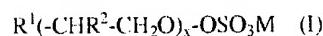
Die Zeit, die bis zu einer wenigstens teilweisen Auflösung des Behälters vergeht, liegt in etwa 35°C warmem Wasser bei etwa 10 bis 50 Sekunden, vorzugsweise bei etwa 20 bis 40 Sekunden. Hierbei kann der Auflösungsvorgang durch Röhren unterstützt werden.

Die Umhüllung besteht dabei vorzugsweise aus einem Material, das mindestens ein natürliches oder synthetisches Polymeres oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthält. Bevorzugt enthält das Material, aus dem die Umhüllung besteht, Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol, Celluloseether, Alginäure und/oder Alginate oder Pektinsäure oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Gelatine ist hierbei besonders bevorzugt. Weiterhin kann das Material, aus dem die Umhüllung besteht, Zusatzstoffe enthalten, welche die Elastizität und Wasserlöslichkeit beeinflussen. Vorzugsweise enthält das Material, aus dem die Umhüllung besteht, Gelatine und einen Weichmacher, beispielsweise Glykol, Glycerin oder Sorbitol. Der Anteil an Weichmachern am Material, aus dem die Umhüllung besteht, beträgt in der Regel etwa 10 bis etwa 40 Gew.-%.

Als Tensidkomponente (i) kann die Wirksubstanz ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der anionischen Tenside einschließlich der Seifen, der nichtionischen Tenside, der amphoteren Tenside oder der kationischen Tenside. Der Tensidgehalt der Wirksubstanz beträgt 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, äußerst bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, beispielsweise 45 bis 55 Gew.-%.

Anionische Tenside im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, Sulfosetsäuren, Alkyl- bzw. Fettalkoholsulfate, Alkyl- bzw. Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfat, Fettsäureannid(ether)sulfat, Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisothionate, Fettsäuresarkosinate, Fettsäuretauride, Acyllactinate, Acyloligoglykosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Sojabasis) oder Alkyl(ether)phosphate oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung anionische Tenside aus der Gruppe der Alkylsulfate und der Alkylethersulfate. Hierzu zählen beispielsweise Tenside der allgemeinen Formel I



und die Tenside der allgemeinen Formel II



worin R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander für aliphatische, lineare und/oder verzweigte C<sub>6-22</sub>-Alkylreste und/oder für aromatische, gegebenenfalls mit C<sub>1-18</sub>-Alkylgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste stehen, R<sup>2</sup> für Wasserstoff und/oder einen oder mehrere C<sub>1-4</sub>-Alkylrest(e) steht, x für Zahlen von 0,1 bis 6 steht und M für Metallkationen oder Ammoniumionen steht.

- 5 Wenn der Rest R<sup>2</sup> für Wasserstoff und/oder einen oder mehrere C<sub>1-4</sub>-Alkylreste steht, handelt es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel I um Sulfate gemischter Ether, wie sie beispielsweise durch Alkoxylierung von Alkoholen mit Ethylenoxid und einem C<sub>1-4</sub>-Alkylenoxid und/oder einem Gemisch aus mehreren C<sub>1-4</sub>-Alkylenoxiden erhältlich sind. Eine solche gemischte Alkoxylierung kann auch sequentiell erfolgen, wobei Blockcopolyether (x = 2 oder mehr) entstehen. Der Übersichtlichkeit halber wurde auf eine Formeldarstellung für jede mögliche Form der Polyether verzichtet.

10 Vorzugsweise enthält die Wirksubstanz als Tensid a) mindestens ein anionisches Tensid der allgemeinen Formel I und/oder b) mindestens ein anionisches Tensid der allgemeinen Formel II.

15 Besonders bevorzugt stehen die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander für aliphatische, lineare C<sub>8-16</sub>-Kohlenwasserstoffreste, die vorzugsweise von oleochemischen Grundstoffen abstammen. Im letztgenannten Fall werden die anionischen Tenside als Fettalkoholethersulfate bezeichnet.

20 Fettalkoholethersulfate sind anionische Tenside, die großtechnisch durch SO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder Chlorsulfonsäure(CSA)-Sulfatierung von Fettalkoholpolyalkylenethern und nachfolgender Neutralisation hergestellt werden. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoyleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, wobei die Sulfate in der Regel in Form ihrer Alkalosalze, vorzugsweise als Natriumsalz, oder in Form ihrer Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise Magnesiumsalze, oder als Gemische aus zwei oder mehr der letztgenannten Salze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind hier z. B. die im Handel erhältlichen Typen Texapon N oder Texapon K14 (Fa. Henkel, Düsseldorf).

25 In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält die Wirksubstanz mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel I und mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel II. Das Verhältnis zwischen dem Tensid oder dem Gemisch aus Tensiden der allgemeinen Formel I und dem Tensid oder dem Gemisch aus Tensiden der allgemeinen Formel II beträgt dabei vorzugsweise etwa 1 : 5 bis etwa 5 : 1, insbesondere etwa 1 : 1 bis etwa 4 : 1 und besonders bevorzugt etwa 1,5 : 1 bis etwa 2,5 : 1.

30 Für die Reinigungswirkung bei einem Mittel zur Vorbehandlung hartnäckiger Verschmutzungen ist in der Regel ein pH-Wert im stark alkalischen Bereich (pH größer als etwa 9) sinnvoll. Tenside üben dabei hauptsächlich eine Funktion als Netzmittel zur besseren Benetzung der zu behandelnden Oberflächen mit der Reinigungstotte aus, weshalb in der Regel alle Tenside mit zu diesem Zweck ausreichender Netzwerkung geeignet sind.

35 Für erfindungsgemäße umhüllte Wirksubstanzen zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen ist es daher ausreichend, wenn lediglich ein Tensid der allgemeinen Formel II vorliegt.

Der Aniontensidgehalt der Wirksubstanz beträgt 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-%, äußerst bevorzugt 13 bis 35 Gew.-%, beispielsweise 15 bis 25 Gew.-%.

40 Als nichtionische Tenside eignen sich – je nach Anwendungszweck – sowohl stark schäumende als auch schwach schäumende nichtionische Tenside.

Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Fettsäureamidpolyglykolether, Fettsäureaminpolyglykolether, alkoxylierte Triglyceride, Alkyloligoglykoside, Fettsäure-N-Alkylglucamide, Polylolftsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate.

45 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen manuellen Reinigungsmittel in der Wirksubstanz als nichtionisches Tensid oder als nichtionische Tenside Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an lineare, aliphatische C<sub>8-22</sub>-Alkohole. Als Alkylenoxide sind Ethylenoxid und Propylenoxid bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Ethylenoxid. Typische Beispiele für Fettalkohole sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Besonders bevorzugt sind technische Fettalkoholmischungen, wobei die enthaltenen Fettalkohole etwa 12 bis etwa 18 Kohlenstoffatome aufweisen, beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohole.

55 Besonders bevorzugt ist das Ethoxylierungsprodukt von Kokosfettalkoholen, wobei die Alkohole im Durchschnitt etwa 4 Ethylenoxideinheiten aufweisen.

Ebenso als nichtionisches Tensid oder als nichtionische Tenside einsetzbar sind die Amide von Alkylcarbonsäuren, vorzugsweise von Alkylcarbonsäuren mit etwa 6 bis etwa 24 C-Atomen, mit Alkanolamiden, vorzugsweise Monoalkanolamiden. Besonders bevorzugt sind die Amide, die aus natürlichen oder synthetisch hergestellten Fettsäuren und Fettsäureschnitten mit Aminoethanol erhältlich sind, ganz besonders bevorzugt sind dabei die Monoethanolamide aus Kokosfettsäureschnitten, insbesondere den C<sub>8-14</sub>-Fettsäureschnitten und Ethanolamin.

60 Weiterhin als nichtionische Tenside einsetzbar sind die Alkylpolyglykoside oder die Fettsäureglucamide. Das nichtionische Tensid oder die nichtionischen Tenside können im manuellen = Reinigungsmittel beispielsweise als Netzmittel oder zur besseren Ablösung fetthaltiger Substanzen dienen. So können als nichtionisches Tensid oder als nichtionische Tenside beispielsweise auch die sogenannten Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R<sup>10</sup>O-(Z)<sub>x</sub> eingesetzt werden.

In den so bezeichneten Verbindungen enthält der Alkylrest R<sup>10</sup> 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare oder in 2-Stellung methylverzweigte Alkyreste. Solche Alkylreste R<sup>10</sup> sind beispielsweise 1-Octyl-, 1-Decyl-, 1-Lauryl-, 1-Myristyl-, 1-Cetyl- und 1-Stearylreste. Besonders bevorzugt

# DE 198 54 267 A 1

sind 1-Octyl-, 1-Decyl-, 1-Lauryl- oder 1-Myristykeste. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die in der erfindungsgemäßen Wirksubstanz einsetzbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest R<sup>10</sup> enthalten. Üblicherweise werden die Alkylpolyglycoside aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R<sup>10</sup>

- im wesentlichen für C<sub>8</sub>- und C<sub>10</sub>-Alkylgruppen,
- im wesentlichen für C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Alkylgruppen,
- im wesentlichen für C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen oder
- im wesentlichen für C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen steht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1, 1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1, 1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylpolyglykoside, bei denen x 1, 1 bis 1,4 beträgt.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Ebenfalls zum Einsatz in den erfindungsgemäßen manuellen Reinigungsmitteln geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucanide, beispielsweise Alkyl-N-Methylglucanide, wobei der Begriff Alkyl sich auf Alkylreste mit einer Kettenlänge von etwa 6 bis etwa 14 Kohlenstoffatomen bezieht. Es kann vorteilhaft sein, wenn die beschriebenen nichtionischen Tenside nicht als alleiniges nichtionisches Tensid oder als alleinige nichtionischen Tenside sondern im Gemisch mit mindestens einem weiteren nichtionischen Tensid eingesetzt werden, z. B. in Kombination mit Fettalkoholethoxylat, Alkylpolyglycosid, oder in Kombination mit Fettalkoholethoxylat und Glucanid oder in Kombination mit Glucanid und Alkylpolyglycosid. Gegebenenfalls sind auch quaternäre oder noch höhere Kombinationen der hier offenbarten nichtionischen Tenside möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Wirksubstanz mindestens einen Fettalkoholpolyglykolether und/oder mindestens ein Alkylpolyglykosid.

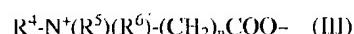
Der Niotensidgehalt der Wirksubstanz beträgt 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-%, äußerst bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, beispielsweise 20 bis 30 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Wirksubstanz mindestens ein anionisches oder mindestens ein nichtionisches Tensid, insbesondere mindestens ein anionischen und mindestens ein nichtionisches Tensid, beispielsweise mindestens ein Alkylethersulfat und mindestens einen Fettalkoholpolyglykolether.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt dabei das Gewichtsverhältnis von anionischen zu nichtionischen Tensiden in der Wirksubstanz etwa 0,1 bis etwa 10, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 2, insbesondere etwa 0,6 bis etwa 1,5, äußerst bevorzugt etwa 0,7 bis etwa 1,3, beispielsweise etwa 0,8.

Als amphoteres Tensid oder als amphoteres Tenside sind beispielsweise die Betaine einsetzbar. Betaine werden überwiegend durch Carboxyalkylierung, vorzugsweise Carboxymethylierung, von Aminoverbindungen hergestellt. Vorzugsweise werden die Ausgangsstoffe mit Halogenkarbonsäuren oder deren Salzen, insbesondere mit Natriumchloracetat kondensiert, wobei pro Mol Betain ein Mol Salz gebildet wird. Ferner ist auch die Anlagerung von ungesättigten Carbonsäuren wie beispielweise Acrylsäure möglich. Zur Nomenklatur und insbesondere zur Unterscheidung zwischen Betainen und "echten" Amphoterensiden sei auf den Beitrag von U. Ploog in Seifen-Öle-Fette-Wachse, 198, 373 (1982) verwiesen. Weitere Übersichten zu diesem Thema finden sich beispielsweise von A. O'Lennick et al. in HAPPI, Nov. 70 (1986), S. Holzman et al. in Tens. Det. 23, 309 (1986), R. Bibo et al. in Soap Cosm. Chem. Spec. Apr. 46 (1990) und P. Ellis et al. in Euro Cosm. 1, 14 (1994).

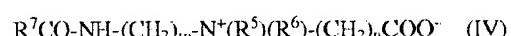
Beispiele für geeignete Betaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere von tertären Aninen dar, die der allgemeinen Formel (III) entsprechen,



in der R<sup>4</sup> für Alkyl- und/oder Alkenykeste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R<sup>6</sup> für Alkykeste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 6 steht.

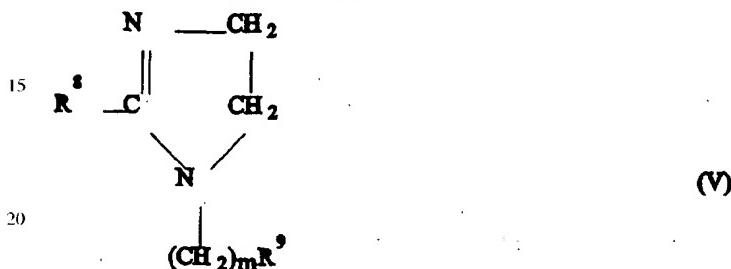
Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylinethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, C<sub>12-14</sub>-Kokosal-kyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyltrimethylamin, Stearyltrimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyltrimethylamin, C<sub>16-18</sub>-Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.

Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der allgemeinen Formel (IV) entsprechen,



in der R<sup>7</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, in für Zahlen von 1 bis 3 steht und R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und n die oben angegebenen Bedeutungen haben.

- Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capron-säure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylamino-propylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von C<sub>8/18</sub>-Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.
- 10 Weiterhin kommen als geeignete Ausgangsstoffe für die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Betaine auch Imidazoline in Betracht, die der allgemeinen Formel (V) entsprechen,



in der R<sup>8</sup> für einen Alkylrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen, R<sup>9</sup> für eine Hydroxygruppe, einen OCOR<sup>8</sup>- oder NHCOR<sup>8</sup>-Rest und m für 2 oder 3 steht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar.

Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum C<sub>12-14</sub>-Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

Als flüssige polymere Trägerkomponente (ii) sind natürliche oder synthetische bei Raumtemperatur flüssige Polymere einsetzbar. Besonders geeignet sind flüssige Polyethylenlykole wie beispielsweise PEG 600. Dementsprechend enthält die Wirksubstanz in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein oder mehrere Polyethylenlykole.

Der Trägergehalt der Wirksubstanz beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 15 und weniger als 25 Gew.-%, beispielsweise zwischen 20 und 24 Gew.-%.

Als Alkoholkomponente (iii) enthält die Wirksubstanz vorzugsweise mindestens einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten primären C<sub>1-8</sub>-Monoalkohol, einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten C<sub>2-16</sub>-Alkylenglykol und/oder einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten C<sub>2-6</sub>-Alkylenglykolmono-C<sub>1-8</sub>-alkylether enthält.

40 Es sind dies insbesondere die niederen Alkohole Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol und Butan-1-ol, die niederen Glykole Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Propylenglykol und 1,2-Butylenglykol sowie Hydroxyether wie Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Ethylenglykolinonohexylether und Propylenglykolinonohexylether oder auch deren Mischungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Wirksubstanz mindestens einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten primären C<sub>1-8</sub>-Monoalkohol und einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten C<sub>2-6</sub>-Alkylenglykolmono-C<sub>1-8</sub>-alkylether, insbesondere zusammen mit einem unverzweigten, acyclischen, gesättigten C<sub>2-6</sub>-Alkylenglykol, z. B. Ethanol, Propylenglykolmonobutylether und 1,2-Propylenglykol. Hierbei kann es vorteilhaft sein, den Monoalkohol und den Alkylenglykolmonoalkylether in etwa gleichen Mengen im Bereich jeweils 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 17 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, einzusetzen, während die Menge an Glykol vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,5 und 6 Gew.-%, zwischen 1 und 3 Gew.-% beträgt.

Der Alkoholgehalt der Wirksubstanz beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, äußerst bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, beispielsweise 20 bis 28 Gew.-%.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält die Wirksubstanz die Komponenten (i), (ii) und (iii) in einem Gewichtsverhältnis von etwa 2 : 1 : 1, z. B. 1,9 : 1 : 1, 1. Insbesondere kann das Gewichtsverhältnis (i.1) : (i.2) : (ii) : (iii) bei einer Kombination von einem Aniontensid (i.1) und einem Niotensid (i.2) als Komponente (i) etwa 1 : 1 : 1 : 1 betragen, z. B. 0,8 : 1,1 : 1 : 1,1.

Darüber hinaus kann die Wirksubstanz gegebenenfalls Sequestrierungsmittel enthalten. Geeignet sind beispielsweise solche aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren. Zu den Aminopolycarbonsäuren zählen Nitritotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaaessigsäure sowie deren höhere Homologen. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie Diethylentetramintetra(methylenphosphonsäure). Die genannten Säuren kommen üblicherweise in Form ihrer Alkalosalze, insbesondere der Natrium- bzw. Kaliumsalze zur Anwendung. Bevorzugt wird Natriumnitritotriacetat in Anteilen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das manuelle Reinigungsmittel, eingesetzt.

Zu den geeigneten Sequestrierungsmitteln gehören ferner monomere Polycarbonsäuren bzw. Hydroxypolycarbonsäuren, insbesondere in Form der Alkalosalze, beispielsweise Natriumcitrat und/oder Natriumgluconat.

Zu den bevorzugt eingesetzten Sequestrierungsmitteln zählen homopolymer und/oder copolymer Carbonsäuren

bzw. deren Alkalosalze, wobei die Natrium- oder Kaliumsalze bevorzugt sind. Besonders geeignet sind polymere Carboxylate beziehungsweise polymere Carbonsäuren, mit einem relativen Molekulargewicht ( $M_n$ ) von mindestens etwa 350, in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, beispielsweise oxidierte Polysaccharide gemäß der WO-A 93/08251. Polyacrylate, Polyhydroxyacrylate, Polymethacrylate, Polynialeate und insbesondere Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70% Acrylsäure und 50 bis 10% Maleinsäure, wie sie z. B. in der EP-A 022 551 charakterisiert sind. Das relative Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure.

Besonders bevorzugte Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere weisen ein relatives Molekulargewicht von 50 000 bis 100 000 auf.

Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinyletheren, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt.

Als polymere Carboxylate, beziehungsweise Carbonsäuren, können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer bzw. dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_8$ -Carbonsäure und vorzugsweise von einer  $C_3$ - $C_4$ -Monocarbonsäure, insbesondere von der (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann ein Derivat einer  $C_4$ - $C_8$ -Dicarbonsäure, vorzugsweise einer  $C_4$ - $C_8$ -Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkoholderivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von  $C_1$ - $C_4$ -Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonder bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere zwischen 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzolderivaten ableitet, substituiert ist.

Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomeren werden Sollbruchstellen im Polymeren eingebaut, die für die Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Die eingesetzten Terpolymere lassen sich nach den bekannten und üblichen Verfahren herstellen. Bevorzugt werden auch solche Terpolymere eingesetzt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50%, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind.

Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise durch Polymerisation von Estern der Glykolsäure, Einführung stabiler terminaler Endgruppen und Verseifung zu dem Natrium- oder Kaliumsalzen erhalten werden. Geeignet sind ferner polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und Disproportionierung des Polymers nach Canizzaro mittels starker Alkalien erhalten werden. Sie sind im wesentlichen aus Acrylsäure-Einheiten und Vinylalkohol-Einheiten beziehungsweise Acrolein-Einheiten aufgebaut.

Der Anteil an organischen, carboxylgruppenhaltigen Gerüstsubstanzen in der erfundungsgemäßen Wirksubstanz kann bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% der Gehalt an Polyphosphonsäuren bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, betragen. Auch diese genannten Substanzen werden in wasserfreier Form eingesetzt.

Als brauchbare sequestrierende Mittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner kristalline Alkalasilikate, beispielsweise Natriumwasserglas (Modul 2), sowie feinteilige Alkalialuminosilikate, insbesondere Zeolithe vom Typ NaA anzusehen. Geeignete Zeolithe weisen ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in der DE-C 24 12 837) auf. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 µm bis 10 µm. Sie kommen in trockener Form zum Einsatz. Das in den Zeolithen in gebundener Form enthaltene Wasser stört im vorliegenden Falle nicht. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit den genannten Aluminosilikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel  $NaMSi_xO_{2x+1} + YH_2O$  eingesetzt, in denen M für Natrium steht, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der EP-A 0164 514 beschrieben. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate  $Na_2Si_2O_5 \cdot YH_2O$  bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der WO-A 91/08171 beschrieben ist. Brauchbare kristalline Silikate sind unter den Bezeichnungen SKS-6 (Hersteller Hoechst) und Nabion® 15 (Hersteller Rhône-Poulenc) im Handel. Der Gehalt an anorganischen Gerüstsubstanzen an manuellen Reinigungsmittel kann bis zu etwa 80 Gew.-% oder weniger, beispielsweise 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu etwa 25 Gew.-% und insbesondere etwa 10 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% betragen.

Die erfundungsgemäßen manuellen Reinigungsmittel sind vorzugsweise phosphatfrei. Sofern ein Phosphatgehalt ökologisch unbedenklich ist (zum Beispiel bei einer Phosphate eliminiierenden Abwasserreinigung), können auch polymere Alkaliphosphate, wie Natriumtripolyphosphat, anwesend sein. Ihr Anteil kann bis zu etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu etwa 45 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, betragen, wobei der Anteil der übrigen Feststoffe, zum Beispiel des Alkalasilikats und/oder Aluminosilikats, entsprechend vermindert wird.

Weiterhin können in der Wirksubstanz als Zusatzstoffe noch untergeordnete Mengen von Farbstoffen, Parfümiölen,

# DE 198 54 267 A 1

Enzymen, Bleichmitteln, Aktivatoren, Komplexbildnern und dergleichen in Spül- und/oder Reinigungsmitteln üblichen Substanzen enthalten sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur manuellen Reinigung einer harten Oberfläche mit einer wässrigen Reinigungsflotte wird die Reinigungsflotte durch Auflösen bzw. Dispergieren von ein bis fünf erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanzen in 0,1 bis 10 Litern Wasser hergestellt.

Hierbei beträgt der pH-Wert der erhaltenen wässrigen Reinigungsflotte in der Regel zwischen etwa 5 und etwa 14.

So sind umhüllte Wirksubstanzen als manuelle Geschirrspülmittel (HGSM) vorzugsweise so formuliert, daß die erhaltene wässrige Reinigungsflotte einen pH-Wert im neutralen bis leicht sauren Bereich aufweist, beispielsweise einen pH-Wert von bis zu etwa 8, insbesondere etwa 5,5 bis etwa 7,5.

Als Allzweckreiniger u. ä. werden die erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanzen vorzugsweise derart formuliert, daß die wässrige Reinigungsflotte einen pH-Bereich von etwa 6 bis etwa 11, insbesondere von etwa 6,5 bis etwa 10,5, z. B. etwa 7 oder auch etwa 9 oder etwa 10, aufweist.

Zur Entfernung hartnäckiger Verschmutzungen können die umhüllten Wirksubstanzen auch im höheralkalischen Bereich formuliert werden, so daß die wässrige Reinigungsflotte dann entsprechend einen pH-Wert von etwa 9 bis etwa 14, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 13,5, aufweisen kann.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

#### Allzweckreiniger/Handgeschirrspülmittel

Ein Reinigungsmittel der folgenden Zusammensetzung wurde in kugelförmige elastische Gelatinehüllen mit einem Fassungsvermögen von 0,5 ml verkapstelt:

19 Gew.-% Natriumlaurylathersulfat mit durchschnittlich 2 Ethylenoxid-Einheiten EO  
25,2 Gew.-% C<sub>12-14</sub>-Fettalkohol mit durchschnittlich 4 EO  
9,5 Gew.-% Ethanol  
12,6 Gew.-% Propylenglykolmonobutylether  
23,0 Gew.-% Polyethylenglykol PEG 600  
30 1,9 Gew.-% Propylenglykol  
0,6 Gew.-% Parfüm  
8,2 Gew.-% Wasser.

Der pH-Wert der Zusammensetzung betrug 8,5. Die Kapseln waren sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei 40°C über 4 Wochen lagerstabil.

### Beispiel 2

#### Reinigungsvermögen

40 Durch Auflösen von 1 bzw. 5 Kapseln (K.) des Beispiels 1 in 0,1, 1 bzw. 10 Liter Wasser wurden die Reinigungsflotten E1 bis E6 verschiedener Konzentration (Konz.) hergestellt und ihr Reinigungsvermögen im Gardner-Test bestimmt. Vergleichweise wurde das Reinigungsvermögen der Reinigungsflotte V1 eines handelsüblichen Allzweckreinigers bestimmt, die gemäß der empfohlenen Dosierung 6 ml des Reinigers in 1 Liter Wasser enthielt. Es hatte einen pH-Wert von 7.

45 Die Bestimmung des Reinigungsvermögens erfolgte – soweit im folgenden nicht anders angegeben – gemäß den Qualitätsnormen für Fußbodenpflege- und -reinigungsmittel des Industrieverbandes Putz- und Pflegemittel e. V. (IPP), Frankfurt/M. (Seifen – Öle – Fette – Wachse 1986, 112, 371–372) für verdünnte Produkte. Die Methode beruht darauf, daß ein mit Testschnitzel behandelter weißer Schnitzelträger unter definierten Bedingungen mit einem mit dem Prüfgut getränkten Schwamm gewischt und der Reinigungseffekt fotoelektrisch gegen den unbehandelten weißen Schnitzelträger gemessen wird.

50 Als Wischgerät diente ein dem Waschbarkeits- und Scheuerprüfgerät 494 der Erichsen GmbH, D-58675 Hemer-Sundwig, ähnliches Gerät mit einer Führungsschiene aus Messing und einem 820 g schweren Gewichtsaufsetz. Die Weißgradmessung wurde mit einem Farbdifferenz-Meßgerät Micro-Color der Fa. Dr. Lange, D-40549 Düsseldorf, unter Mittelwertbildung über 21 Meßwerte pro Teststreifen durchgeführt.

55 Das Reinigungsvermögen (RV) wurde jeweils in einer 3-fach-Bestimmung ermittelt und ist in der Tabelle als RV in % angegeben.

Tabelle

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	V1
Konz.	1 K./0,1	1,5 K./0,1	1 K./1	5 K./1	1 K./10	5 K./10	6 ml/1
RV	83	86	69	71	52	66	53

# DE 198 54 267 A 1

Hierbei ist das Reinigungsvermögen einer Flotte mit nur einer Kapsel in 10 l Wasser (E5) fast ebenso hoch wie das einer herkömmlichen Flotte mit 6 ml Reiniger pro Liter Wasser (V1). Eine Flotte mit einer Kapsel pro Liter Wasser (E3) zeigt bereits ein gegenüber V1 deutlich erhöhtes Reinigungsvermögen. Gemäß E4, E1 und E2 läßt sich das Reinigungsvermögen gezielt und über die Kapselzahl leicht kontrollierbar steuern.

## Patentansprüche

1. Umhüllte Wirksubstanz für ein manuelles Reinigungsmittel für harte Oberflächen, umfassend
    - A) eine im wesentlichen wasserfreie Wirksubstanz, enthaltend
      - (i) mindestens ein Tensid und
      - (ii) mindestens einen flüssigen polymeren Träger, und
    - B) eine wasserlösliche oder wasserdispersierbare Umhüllung, wobei die Wirksubstanz
      - (ii) den flüssigen polymeren Träger in einer Menge, bezogen auf die Wirksubstanz, von weniger als 25 Gew.-% enthält und/oder
      - (iii) mindestens einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Alkohol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei primären, sekundären oder tertiären Hydroxygruppen sowie einer gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome -O- unterbrochenen Kohlenstoffgerüst enthält und/oder
      - (iv) frei von Glycerin ist.
  2. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirksubstanz als Tensid (i) mindestens ein anionisches oder nichtionisches Tensid enthält.
  3. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirksubstanz als Tensid (i) mindestens ein anionisches und mindestens ein nichtionisches Tensid enthält.
  4. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirksubstanz als Tensid (i)
    - a) mindestens ein anionisches Tensid der allgemeinen Formel I
- $R^1(-CH(R^2)-CH_2O)_x-OSO_3M$  (I)
- und/oder
  - b) mindestens ein anionisches Tensid der allgemeinen Formel II,
- $R^3-OSO_3M$  (II) worin  $R^1$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für aliphatische, lineare und/oder verzweigte  $C_{6-22}$ -Alkylreste und/oder für aromatische, gegebenenfalls mit  $C_{1-18}$ -Alkylgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste stehen,  $R^2$  für Wasserstoff und/oder einen oder mehrere  $C_{1-4}$ -Alkylrest(e) steht,  $x$  für Zahlen von 0,1 bis 6 steht und  $M$  für Metallkationen oder Ammoniumionen steht, enthält.
5. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirksubstanz als Tensid (i) mindestens einen Fettalkoholpolyglykolether und/oder mindestens ein Alkylpolyglykosid enthält.
  6. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirksubstanz als Tensid (i) mindestens ein Alkylethersulfat und mindestens einen Fettalkoholpolyglykolether enthält.
  7. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirksubstanz als flüssigen polymeren Träger (ii) einen oder mehrere Polyethylenglycole enthält.
  8. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirksubstanz als Komponente (iii) mindestens einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten primären  $C_{1-8}$ -Monoalkohol, einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten  $C_{2-6}$ -Alkylenglykol und/oder einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten  $C_{2-6}$ -Alkylenglykohono- $C_{1-8}$ -alkylether enthält.
  9. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirksubstanz amphotere Tenside oder Sequestermittel oder Zusatzstoffe oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthält.
  10. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung mindestens ein natürliches oder synthetisches Polymeres enthält.
  11. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung Gelatine enthält.
  12. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung einen Rauminhalt von 0,1 bis 30 ml aufweist.
  13. Verwendung einer unihüllten Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche als manuelles Reinigungsmittel für harte Oberflächen.
  14. Verfahren zur manuellen Reinigung einer harten Oberfläche mit einer wässrigen Reinigungsflotte, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsflotte durch Auflösen bzw. Dispergieren mindestens einer unihüllten Wirksubstanz nach einem der Ansprüche 1 bis 14 in Wasser hergestellt wird.
  15. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsflotte durch Auflösen bzw. Dispergieren von ein bis fünf unihüllten Wirksubstanzen in 0,1 bis 10 Litern Wasser hergestellt wird.

**– Leerseite –**

T S1/7

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013229221

WPI Acc No: 2000-401095/200035

Encapsulated active substance for manual cleaning of hard surfaces,  
useful as all-purpose detergent and washing up, consists of water-soluble  
or dispersible capsule containing anhydrous surfactant in liquid polymer

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK )

Inventor: DITZE A; GIESEN B; JONKE H; POETHKOW D; ZAIKA D

Number of Countries: 028 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19854267	A1	20000531	DE 1054267	A	19981125	200035 B
WO 200031232	A1	20000602	WO 99EP8806	A	19991116	200035
EP 1133547	A1	20010919	EP 99958052	A	19991116	200155
			WO 99EP8806	A	19991116	
EP 1133547	B1	20020918	EP 99958052	A	19991116	200269
			WO 99EP8806	A	19991116	
DE 59902797	G	20021024	DE 502797	A	19991116	200270
			EP 99958052	A	19991116	
			WO 99EP8806	A	19991116	
JP 2002530517	W	20020917	WO 99EP8806	A	19991116	200276
			JP 2000584043	A	19991116	

Priority Applications (No Type Date): DE 1054267 A 19981125

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19854267 A1 9 C11D-001/83

WO 200031232 A1 G C11D-017/00

Designated States (National): CN CZ HU JP KR PL RU SK US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU  
MC NL PT SE

EP 1133547 A1 G C11D-017/00 Based on patent WO 200031232

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI  
LU MC NL PT SE

EP 1133547 B1 G C11D-017/00 Based on patent WO 200031232

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI  
LU MC NL PT SE

DE 59902797 G C11D-017/00 Based on patent EP 1133547

Based on patent WO 200031232

JP 2002530517 W 33 C11D-017/00 Based on patent WO 200031232

Abstract (Basic): DE 19854267 A1

NOVELTY - Encapsulated active substance for manual cleaning of hard  
surfaces comprises:

(A) an anhydrous active substance containing surfactant(s) and  
liquid polymer vehicle(s) and

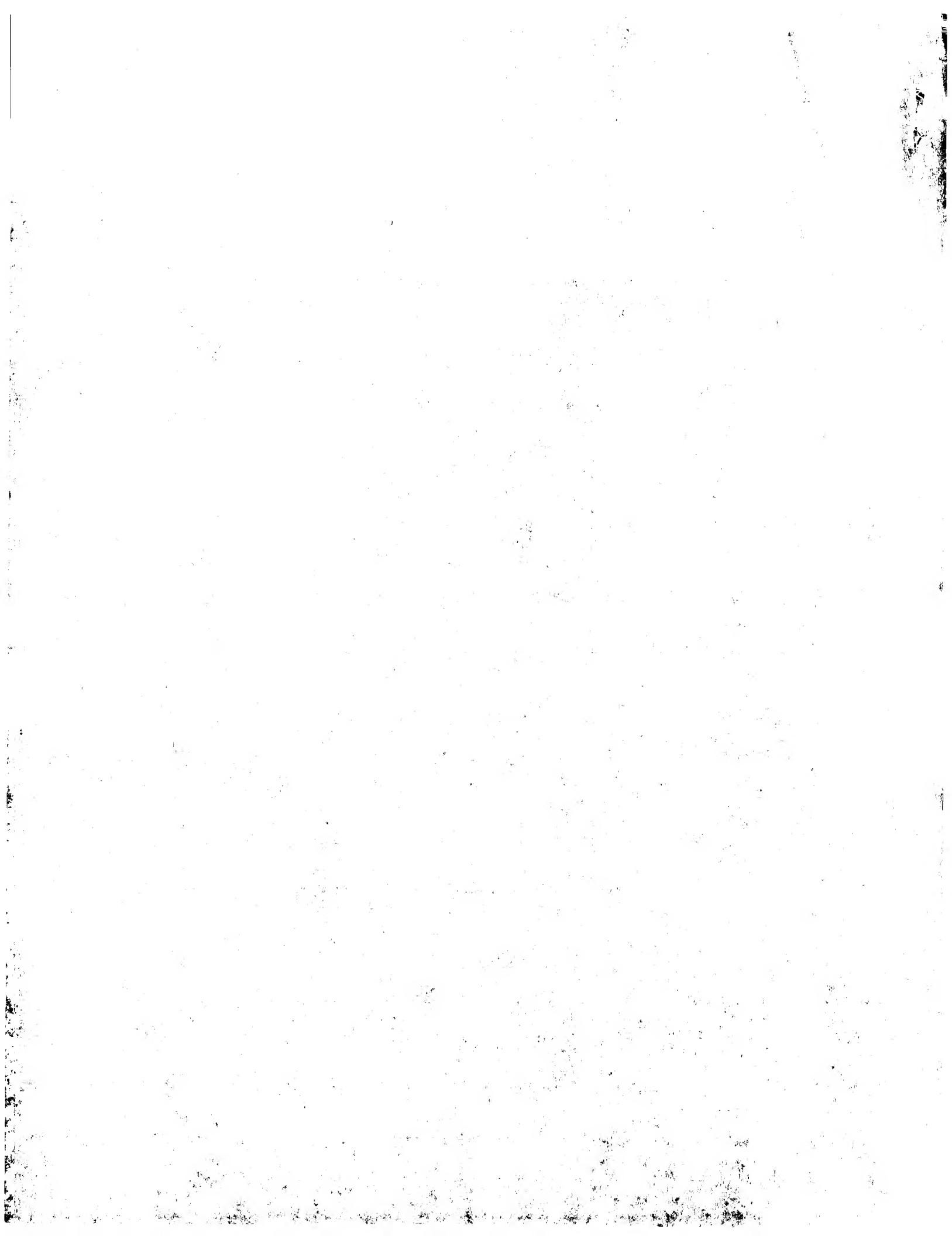
(B) a water-soluble or -dispersible shell.

(A) contains:

(i) less than 25 wt.% liquid polymer,

(ii) contains linear or branched, (a)cyclic (un)saturated 1-10  
carbon (ether) alcohol(s) with 1 or 2 hydroxyl groups and/or  
(iii) is free from glycerol.

DETAILED DESCRIPTION - (ii) Contains linear or branched, (a)cyclic  
(un)saturated 1-10 carbon (C) (ether) alcohol(s) with 1 or 2 primary,  
secondary or tertiary hydroxyl (OH) groups and optionally oxygen



atom(s) (-O-) in the C skeleton.

USE - The substance is used as manual cleaner for hard surfaces and in a method of cleaning hard surfaces with an aqueous liquid in which the substance is dissolved or dispersed, preferably in an amount of 1-5 capsules in 0.1-10 l water (all claimed).

ADVANTAGE - Conventional cleaners are usually formulated as fluid to viscous aqueous liquids but the relatively high water content is illogical in terms of economy and ecology. More concentrated liquid still contain a high fraction of water and tend to be over-dosed by the consumer. However, the consumer must handle dosing aids if solids are used, giving the risk of skin contact with irritants. The capsules, which contain highly concentrated anhydrous detergent, are easy and safe to use. The active substances have high cleaning power, whilst adding the liquid polymer increases the storage stability. Adding a suitable alcohol increases the cleaning power.

pp; 9 DwgNo 0/0

Derwent Class: A25; A97; D25; E19

International Patent Class (Main): C11D-001/83; C11D-017/00

International Patent Class (Additional): C11D-001/14; C11D-001/29;

C11D-001/68; C11D-001/72; C11D-003/20; C11D-003/37; C11D-003/38

?

